ADDITION VON SÄUREN UND SALZEN

AN $\alpha - \beta$ UNGESÄTTIGTE KETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LAUGH. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

EGON EICHWALD

AUS RUHRORT (RHEIN).

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1906.

Referent: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Volhard.

MEINEN ELTERN!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Auch an dieser Stelle sage ich Herrn Prof. Dr. Vorländer für die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Inhaltsübersicht.

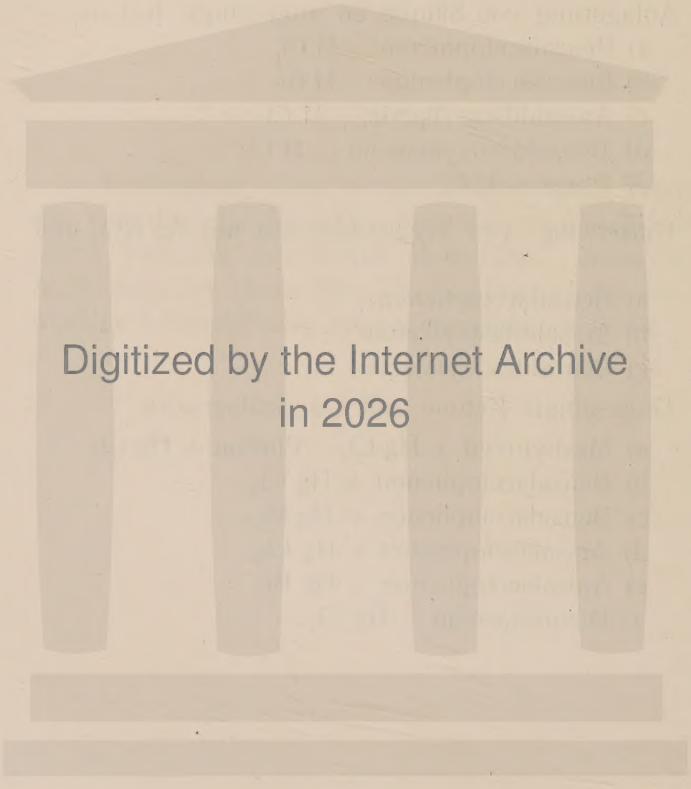
I. Theoretischer Teil.

II. Experimenteller Teil.

1. Anlagerung von Säuren an ungesättigte Ketone.
   a) Benzalacetophenon + H Cl.
   b) Benzalacetophenon + H Br.
   c) Anisaldibenzylketon + H Cl.
   d) Benzaldesoxybenzoin + H Cl.
   e) Pinen + H Cl.

2. Umsetzung von Hydrochloriden mit $AgNO_3$ und Ag_2O.
   a) Benzalacetophenon.
   b) Anisaldibenzylketon.
   c) Benzaldesoxybenzoin.

3. Ungesättigte Ketone und Quecksilbersalze.
   a) Mesityloxyd + $HgCl_2$. Phoron + $HgCl_2$.
   b) Benzalacetophenon + $HgCl_2$.
   c) Benzalacetophenon + $HgBr_2$.
   d) Anisalacetophenon + $HgCl_2$.
   e) Anisalacetophenon + $HgBr_2$.
   f) Dianisalaceton + $HgCl_2$.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0135

Theoretischer Teil.

Bei der Untersuchung der Anlagerung von Säuren an $\alpha - \beta$ ungesättigte Ketone ist man auf sehr merkwürdige Verhältnisse gestossen. Man fand, dass bei dieser Anlagerung zwei Reihen von verschiedenen Additionsprodukten gebildet werden können. Die einen, A-Produkte, sind intensiv gefärbt, gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel so unbeständig, dass sie in Berührung damit sofort zerfallen, ihre Bildung geht sehr schnell vor sich und ist zeitlich nicht verfolgbar. Die anderen, B-Produkte, sind im Gegensatz dazu farblos, sehr beständig, geben die Säure meist nicht leicht ab; ihre Bildung verläuft langsam, ist zeitlich verfolgbar.

Beim Dibenzalaceton haben Vorländer und Hayakawa gezeigt, dass ein und dasselbe Keton mit der gleichen Säure (Bromwasserstoff) beide Reihen von Produkten zu bilden vermag. Benzalacetophenon dagegen bildet mit Chlorwasserstoff nur B-Produkt, Anisalacetophenon hauptsächlich A-Produkt und nur wenig B-Verbindung.[1]) Von den Sauerstoffsäuren sind bisher nur A-Verbindungen bekannt, so von Schwefelsäure,[2]) Phosphorsäure,[3]) Dichloressigsäure, B-Verbindungen jedoch noch nicht dargestellt. Aehnlich steht es mit den Additionsprodukten der Metallsalze. Hier hat Volhard[4]) eine Verbindung aus Acetophenon und Quecksilberchlorid, sowie aus Benzophenon und Quecksilberchlorid

1) Rolbe, Dissertation Halle.

2) Vorländer und Mumme. Ber. 36, 14.

3) Hoogewerff und van Dorp. Verh. d. Königl. Akad. d. Wiss. Amsterdam 1903, 13.

4) Anm. 267, 184.

dargestellt. Diese Verbindungen sind aus alkoholischer Lösung gewonnen worden und recht beständig, obwohl sie an der Luft allmählich ihr Keton verlieren. Dann hat E. Erdmann[1]) aus Mesityloxyd und Quecksilberchlorid eine Verbindung dargestellt, die ebenfalls sehr beständig ist. Zugleich wies er darauf hin, dass Methylheptenon nicht zur Bildung einer solchen Verbindung befähigt ist, da hier Doppelbindung und Carbonyl nicht in Nachbarstellung stehen. Im Gegensatz zu diesen beständigen Verbindungen hatte Straus[2]) Verbindungen aus $HgCl_2$ und Dibenzalaceton dargestellt, die zu der Reihe der A-Produkte gehören, stark gefärbt sind, mit Wasser zerfallen. Auch Levy und Rosenheim stellten derartige labile Verbindungen von $\alpha-\beta$ ungesättigten Ketonen mit Metall- und Metalloidchloriden dar, so mit $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$.

Es war nun die Frage, wie diese Verschiedenheiten zu erklären sind. Baeyer und Villiger[3]) schrieben die Säuren und Salze dem Sauerstoff der Ketone zu, fassten also die Anlagerung als Bildung eines Oxoniumsalzes auf, wie Collie und Tickle dies bei Pyronsalzen bereits getan hatten. Dem gegenüber wies Vorländer[4]) darauf hin, dass die Zahl der in A-Bindung aufgenommenen Aequivalente Säure selbst bei einem Ueberschuss der Säure der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen entspreche und kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultat, dass in beiden Fällen die Anlagerung an der doppelten Bindung erfolgt, dass aber die vorliegende Isomerie durch unsere Strukturformeln nicht erklärbar ist, vielmehr als Additionsisomerie in energetischen Unterschieden zu suchen sei. Den organischen Additionsprodukten entsprechen demnach auf anorganischem Gebiete die Doppelsalze und Komplexsalze mit ihrer verschiedenen Haftintensität der Addenden.

---

1) Ber. 37, 4571.
2) Ber. 37, 3277—93.
3) Ber. 34, 2679—98.
4) Ber. 36, 1471 Ann., 341 1—80.

Soviel ist gewiss, dass bei beiden Reihen eine verschiedene Additionsspannung vorliegen muss. Denn wie erwähnt, die A-Produkte bilden sich momentan, die B-Produkte langsam, es ist also bei den A-Produkten die Additionsspannung weit stärker als bei den B-Produkten.[1]) Aber auch bei den B-Verbindungen finden sich nennenswerte Unterschiede.

In der vorliegenden Arbeit habe ich versucht, die Anlagerungsvorgänge einiger Ketone messend zu verfolgen. Ich fand, dass die Additionsgeschwindigkeit bei Benzalacetophenon bedeutend grösser ist als bei Anisaldibenzylketon, bei diesem wieder grösser als bei Benzaldesoxybenzoin. Auch mit Pinen wurde die Untersuchung durchgeführt, jedoch nicht wie bei den Ketonen in Eisessig, sondern in Benzol, sodass ein Vergleich nicht möglich ist. Obendrein stellten sich hier verschiedene Komplikationen ein, welche die Uebersicht erschwerten. Bei den ungesättigten Ketonen folgt die Reaktion dem Gesetz der Massenwirkung.

Ferner versuchte ich, ob sich nicht B-Produkte mit Sauerstoffsäuren sowie die zugehörigen Basen darstellen liessen. Ich stellte meine Versuche in der Weise an, dass ich die B-Hydrochloride mit dem Silbersalz der entsprechenden Säure behandelte, zur Darstellung der Base mit Silberoxyd, das in absolutem Alkohol aufgeschlämmt war. Jedoch wurden in keinem Falle die gewünschten Verbindungen erzielt, vielmehr entstanden Körper, in denen die Salzsäure durch die Elemente des Alkohols ersetzt war. So hatte sich bei Anisaldibenzylketon dieselbe Verbindung gebildet, die Hertzka durch Kochen des Ketonhydrochlorides mit Alkohol erhalten hatte. Auch bei Benzalacetophenon entstand eine solche Oxaethylverbindung, war jedoch hier nicht rein zu gewinnen, vielmehr nur als Oel mit Keton gemischt.

Schliesslich versuchte ich, B-Verbindungen mit Quecksilberchlorid darzustellen. Ich erhielt schwachgelbliche Produkte, die aus 1 Mol. Keton und 1 Mol. Quecksilber-

1) Ann. 341.

chlorid zusammengesetzt sind. Diese Verbindungen geben mit Salzsäure Orangefärbung und enthalten demnach noch eine freie Doppelbindung. Sie sind als Verbindungen aufzufassen, in denen das Quecksilberchlorid an das Carbonyl angelagert hat, ähnlich wie es bei den Volhard'schen Verbindungen der Fall ist. Auch mit Quecksilberbromid wurden aus Benzalacetophenon und Anisalacetophenon ähnliche Produkte erhalten, die ebenfalls als Carbonyladditionsprodukte aufzufassen sind. Beide, die Chloride wie die Bromide, zerfallen bereits mit Wasser, die Bromide jedoch in der Kälte nur langsam. Von Alkohol werden sie in der Hitze leicht zerlegt.

Eine Reihe anderer Versuche, derartige Quecksilberchloridadditionsprodukte darzustellen, lieferte nur bei Dianisalaceton eine Verbindung, die 1 Mol. Metallsalz enthielt.

Experimenteller Teil.

1. Addition von Chlorwasserstoff an Benzalacetophenon. Dissociation des entstandenen Hydrochlorides B.

Das zu den Versuchen benutzte Benzalacetophenon wurde aus käuflichem Acetophenon und Benzaldehyd durch Kondensation mit 20% Natriummethylat nach Vorschrift von Claisen[1]) dargestellt und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Das Hydrochlorid wurde dargestellt durch Anlagern von trockenem Chlorwasserstoff an das in Eisessig[2]) gelöste Keton, und aus Eisessig umkristallisiert.

Da die Anlagerung des Chlorwasserstoffs an das Keton in Eisessig ausgeführt wurde, so musste zunächst untersucht werden, ob die Titration von Silbernitrat mit Rhodan bei Gegenwart von Essigsäure mit genügender Schärfe ausführbar ist. Es ergab sich, dass für 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ Lösung 9,78 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 10,03 $\frac{n}{10}$ ccm Rhodan verbraucht wurden. Jedoch verschwand bei Gegenwart von sehr viel Essigsäure die Färbung nach einiger Zeit wieder, sodass schnell gearbeitet werden musste. Dann untersuchte ich, ob das Hydrochlorid gegen Wasser beständig ist und keinen Chlorwasserstoff abspaltet. Ich löste 0,410 gr Benzalacetophenonhydrochlorid in 40 ccm Eisessig, dazu setzte ich 100 ccm Wasser und liess 5 Minuten stehen. Dann wurde titriert.

Zugesetzt 20 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

1) Ber. 20. 657.
2) Claisen.

Verbraucht 19,56 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 20,07 $\frac{n}{10}$

Auch eine gleich bereitete Probe, bei der das Hydrochlorid aber 2 Tage in Wasser aufgeschlämmt war, ergab, dass sich keine Salzsäure abgespalten hatte.

Nach diesen Vorarbeiten untersuchte ich die Dissoziation des Hydrochlorides in der Weise, dass ich eine abgewogene Menge in Eisessig löste. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde in Wasser gegossen und titriert.

0,4100 gr Hydrochlorid wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, dann 4 Tage bei Zimmertemperatur in Eisessig stehen gelassen, in Wasser gegossen und titriert.

Zugesetzt 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 9,35 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 9,59 $\frac{n}{10}$ ccm.

Es hatten sich also 0,41 ccm $\frac{n}{10}$ HCl abgespalten, jedoch ist diese Dissoziation zu gering, um darauf eine weitere Untersuchung basieren zu können.

Als geeigneter erwies sich eine Temperatur von 65°. Die Proben wurden in Rohre aus leicht schmelzbarem Glase eingeschmolzen, die auf beiden Seiten kapillar ausgezogen waren, dann in ein auf 65° vorgewärmtes grosses Gefäss mit Wasser gestellt. Beim Oeffnen wurde die eine Kapillare unter Wasser abgebrochen und durch den Ueberdruck im Rohre ein Teil der Flüssigkeit herausgetrieben. Dann erst wurde auch die zweite Kapillare abgebrochen.

4,0745 gr Benzalacetophenonhydrochlorid wurden in Eisessig gelöst und zu 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung, die einen Gehalt von $\frac{2}{3}$ $\frac{n}{10}$ Hydrochlorid hatte, wurden je 25 ccm eingeschmolzen. Zu jeder Probe setzte ich 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$. Die Zeit ist hier wie im Folgenden nach Minuten gerechnet. $F_{Rhodan} = 0,1026$.

I. Versuchsreihe.

t	Verbrauchtes Rhodan	Freies H Cl in $\frac{n}{10}$ ccm
0	$24{,}30 = 24{,}93 \frac{n}{10}$	0,07
5	$23{,}70 = 24{,}32 \frac{n}{10}$	0,68
30	$23{,}40 = 24{,}01 \frac{n}{10}$	0,99
150	$19{,}25 = 19{,}75 \frac{n}{10}$	5,25
300	$13{,}70 = 14{,}06 \frac{n}{10}$	10,94
420	$9{,}60 = 9{,}85 \frac{n}{10}$	15,15

In der Lösung sind insgesamt $16{,}67 \frac{n}{10}$ H Cl.

II. Versuchsreihe.

Je 25 ccm eingeschmolzen. Zu jeder Probe je 15 ccm $\frac{n}{10}$ Ag N O_3 zugesetzt. Die Lösung ist wieder $\frac{2}{3} \cdot \frac{n}{10} \cdot F_{Rhodan} = 0{,}1026$ H Cl im Maximum $= 16{,}67 \frac{n}{10}$ ccm.

t	Verbrauchtes Rhodan	Freies H Cl. in $\frac{n}{10}$ ccm
0	$14{,}64 = 15{,}02 \frac{n}{10}$	0
20	$14{,}24 = 14{,}61 \frac{n}{10}$	0,39
80	$13{,}84 = 14{,}20 \frac{n}{10}$	0,80
170	$13{,}25 = 13{,}59 \frac{n}{10}$	1,41

t	Verbrauchtes Rhodan	Freies H Cl in $\frac{n}{10}$ ccm
350	2,00 = 2,05 $\frac{n}{10}$	12,95
410	1,09 = 1,12 $\frac{n}{10}$	13,88
470	0,18 = 0,18 $\frac{n}{10}$	14,82
		Max. 16,67.

Es ergiebt sich also aus diesen beiden Versuchen, dass die Abspaltung von Chlorwasserstoff bei 65° anfangs langsam vor sich geht, dann aber nach 3 bis 4 Stunden plötzlich vorwärtsschreitet und dann weiterhin wieder langsam vor sich geht. Der plötzliche Sprung in der Dissoziationskurve beruht wohl ohne Zweifel darauf, dass der sich abspaltende Chlorwasserstoff beschleunigend auf die weitere Zersetzung wirkt.

Da bei 65° die Dissoziation bis fast zum Verbrauche des gesamten Hydrochlorides geht, so war eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Keton bei dieser Temperatur nur in geringem Grade zu erwarten. Damit stimmten 2 Versuche überein, die zu diesem Zwecke gemacht wurden. Es ergab sich bei der Titration nahezu die Gesamtmenge des eingefüllten Chlorwasserstoffs zurück.

Da eine Lösung von H Cl in Eisessig selbst bei geringer Konzentration des Chlorwasserstoffs starke Dämpfe ausstösst, und sich infolgedessen der Gehalt ständig ändert, so brachte ich in diesem und in den folgenden Versuchen die Lösung in eine mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehene Flasche und leitete sie von hier aus durch ein gebogenes Glasrohr in die Bürette. Unter diesen Vorsichtsmassregeln hielt sich der Titer der Lösung mehrere Tage konstant, musste jedoch von drei zu drei Tagen neu bestimmt werden.

1,7049 gr Benzalacetophenon wurden in Eisessig gelöst, dazu 32,79 ccm Eisessig-Salzsäuremischung zugesetzt und zu 100 ccm aufgefüllt. Die Eisessig-Salzsäuremischung enthielt in 1 ccm 0,0090 gr, also waren in 25 ccm der Reaktionsmischung 0,0738 gr = 20,82 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl. Aus dieser Reaktionsmischung nahm ich zwei Proben zu je 25 ccm heraus, und erhitzte sie im Rohr auf 65°. Die erste Probe wurde nach 8 Stunden aus dem Wasserbade genommen. Zugesetzt 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 5,70 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 5,85 ccm $\frac{n}{10}$. Demnach waren 19,15 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl noch vorhanden. 1,67 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl hatten sich angelagert.

Die zweite Probe wurde nach 3 Tagen geöffnet.

Zugesetzt 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 6,32 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 6,48 $\frac{n}{10}$. Demnach waren noch 18,52 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl vorhanden, 2,30 $\frac{n}{10}$ ccm H Cl hatten sich angelagert. Es war also, wie erwartet, nur eine geringe Anlagerung erfolgt.

Darauf versuchte ich, ob bei Zimmertemperatur die Anlagerung bedeutender wäre. 40 ccm H Cl in Eisessig (in 1 ccm 0,0088 gr H Cl) und 2,0384 gr Benzalacetophenon wurden zu 200 ccm mit Eisessig aufgefüllt und in ein grosses Gefäss mit Wasser gestellt, das konstant auf 16° gehalten war.

Von diesem Gemisch pipettierte ich 25 ccm sofort ab, goss in Wasser und titrierte. Hierin waren insgesamt 12,44 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl eingefüllt worden.

Zugesetzt 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 12,12 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 12,44 $\frac{n}{10}$.

Vorhanden also 12,56 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl. Es hatte also noch keine Anlagerung stattgefunden. Nach einem Tage entnahm ich eine zweite Probe von 25 ccm.

Zugesetzt 15 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 2,95 ccm Rhodan (F = 0,1026) = 3,03 $\frac{n}{10}$.

Also noch 11,97 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl vorhanden 0,59 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl hatten also angelagert.

Um diese Zahl zu kontrollieren, wurden 50 ccm derselben Reaktionsmischung mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und hierin eine Halogenbestimmung gemacht, indem der Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser mit heissem Alkohol aus dem Filter in einen Porzellanbecher gespült wurde. Dann dampfte ich zweimal mit Natrium ex metallo ab, nahm mit Wasser auf, filtrierte vom ungelöstem Harz ab und titrierte.

10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ zugesetzt.

Verbraucht 8,44 ccm Rhodan (F = 0,1026 = 8,65 $\frac{n}{10}$ ccm.

Also in den 50 ccm Reaktionsmischung 1,34 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl vorhanden, in 25 ccm 0,67 $\frac{n}{10}$ ccm H Cl, eine Zahl, die mit der obigen (0,59) fast übereinstimmt. Ein Versuch mit der dreifachen Menge Keton auf 1 Molekül Salzsäure ergab selbst nach 5 Tagen keine wesentlich stärkere Anlagerung. Es lagerten sich 0,92 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl an. Auch nach zweitägigem Stehen in Eis hatte sich nicht mehr angelagert.

Da also unter allen im vorhergehenden erwähnten Bedingungen ein Studium der Anlagerungsreaktion wegen

der geringfügigen Anlagerung des Chlorwasserstoffs an das Keton nicht möglich war, so blieb nichts anders übrig, als mit einem grossen Ueberschuss an Chlorwasserstoff zu arbeiten und auf das Studium des bimolekularen Verlaufs zu verzichten, der übrigens nicht zweifelhaft sein kann. Natürlich war unter diesen Umständen eine Titration des freien Chlorwasserstoffs nicht mehr ausführbar, da die Fehlerquellen zu gross waren, vielmehr filtrierte ich nach dem Eingiessen in Wasser das Gemisch aus Keton und Hydrochlorid ab und bestimmte in dem Niederschlag in der eben geschilderten Weise das gebundene Halogen. Die Konstanten berechnete ich unter der Voraussetzung, dass der Gehalt an Chlorwasserstoff sich während der Reaktion nicht wesentlich ändert, nach der Formel[1]) für monomolekulare unvollständige Reaktionen.

$$\text{I.}\quad \frac{dx}{dt} = K\,(a - x) - K^1\,(a + x).$$

$$\text{II.}\quad \frac{a^1 + \xi}{a - \xi} = \frac{K}{K^1} = k.$$

Indem man I. integriert und mit II. vereinigt, erhält man $K + K^1 = \frac{1}{+} \ln \frac{\xi}{\xi - x_1}$ wo ξ der Entwert der Reaktion, x die zur Zeit t umgesetzte Menge (von a ausgerechnet), $K + K^1$ die Summe der Additions- und Dissoziationskonstanten ist.

3,4667 gr Benzalacetophenon ($M = 208$) löste ich zu 250 ccm eines mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur gesättigten Eisessigs. Diese Mischung ist an Keton $\frac{2}{3} \cdot \frac{n}{10}$. Es wurden je 25 ccm abgenommen, und zu jeder Probe 20 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ zugesetzt. $T = 16^0$ $F_{Rhodan} = 0{,}11905$.

---

1) Ann. 339, 44, 45.

t	Verbrauchtes Rhodan	Im Niederschlag vorhandenes H Cl in $\frac{n}{10}$ ccm	$K + K^1$
— 5	—	—	—
0	$12{,}97 = 15{,}44 \frac{n}{10}$	4,56	
5	$11{,}90 = 14{,}17 \frac{n}{10}$	5,84	0,027
15	$10{,}65 = 12{,}68 \frac{n}{10}$	7,32	0,025
25	$9{,}97 = 11{,}87 \frac{n}{10}$	8,13	0,024
35	$9{,}45 = 11{,}25 \frac{n}{10}$	8,75	0,026
∞	$8{,}98 = 10{,}68 \frac{n}{10}$	9,32 Max. 16,67	

Die Abweichungen der Konstanten von einander liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Titration.

Der Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoff war hinreichend gross, um die Anwendung der Formel zu rechtfertigen. In 25 ccm der ursprünglichen Lösung waren nach dem Abfiltrieren vom Niederschlag der zweiten Probe 345,20 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl. Dazu 5,84 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl im Niederschlag ergab 351,00 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl, d. h. auf 1 Mol. Keton kamen 21,07 Mol. Chlorwasserstoff.

Nachdem ich so den zeitlichen Fortschritt der Anlagerungsreaktion verfolgt hatte, versuchte ich, ob sich nicht vom Hydrochlorid aus derselbe Endzustand wie von den beiden Addenden aus erhalten lasse. Wie erwähnt, geht bei Zimmertemperatur die Dissoziation nur um ein Geringes vor sich, wenn reines Hydrochlorid in Eisessig gelöst wird. Es war die Frage, ob Gegenwert von Chlorwasserstoff in ähn-

licher Weise reaktionsbeschleunigend einwirken würde, wie dies bei 65° bereits oben konstatiert war.

Um dies zu prüfen, löste ich 1,6296 gr Hydrochlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig. Die Lösung war $\frac{2}{3} \cdot \frac{n}{10}$. Nach 9 Tagen wurden 25 ccm herauspipettiert, ausgefällt und im Niederschlag das Halogen bestimmt.

Zugesetzt 20 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 8,75 ccm Rhodan (F = 0,11905) = 10,42 $\frac{n}{10}$.

Es waren also schliesslich in der Lösung noch 9,58 ccm $\frac{n}{10}$ gebundener Chlorwasserstoff vorhanden, eine Menge, die mit der bei der Anlagerung erhaltenen Menge (9,32) hinreichend übereinstimmt.

Es liegt hier bei Benzalacetophenonhydrochlorid also eine ähnliche aufspaltende Wirkung des Chlorwasserstoffs vor, wie sie Thiele und Straus bei Dibenzalacetonhydrochlorid, Vorländer und Hayakawa[1]) bei mehreren Hydrobromiden beobachtet haben. Da nach dem Gesetz der Massenwirkung durch überschüssigen Chlorwasserstoff die Dissociation des Hydrochlorides zurückgedrängt werden müsste, so kann die Erklärung für die Erscheinung nur darin liegen, dass durch den Chlorwasserstoff das Lösungsmittel in seiner dissocierenden Wirkung verstärkt wird.

---

2. Addition von Bromwasserstoff an Benzalacetophenon.

Zuerst untersuchte ich auch hier die Anlagerung bei Zimmertemperatur mit wenig Bromwasserstoff.

2,080 gr Benzalacetophenon und 47,90 ccm Bromwasserstoffeisessigmischung vom Gehalt 0,01669 gr H Br in 1 ccm

2) Ber. 37, 327,

füllte ich zu 100 ccm mit Eisessig auf. Die Lösung war $\frac{n}{10}$, auf 1 Mol. Keton kam 1 Mol. H Br.

1. Nach 5 Minuten pipettierte ich 25 ccm ab. Dazu 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

   Verbraucht 0,00 Rhodan.
   Also war kein H Br angelagert.

2. Nach 24 Stunden ebenfalls 25 ccm abpipettiert. Dazu 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

   Verbraucht 1,09 Rhodan (F = 0,11905) = 1,30 ccm $\frac{n}{10}$.

   Also 23,70 ccm $\frac{n}{10}$ H Br vorhanden.

Es hatte also eine Anlagerung von 1,30 ccm $\frac{n}{10}$ H Br stattgefunden, etwas mehr als ich unter den gleichen Bedingungen für Chlorwasserstoff fand.

Versuche mit einem grossen Ueberschuss an Bromwasserstoff waren nicht durchführbar, da bereits bei einer Konzentration des Ketons von $\frac{2}{3} \cdot \frac{n}{10}$ auf Zusatz des mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs sofort das Hydrobromid ausfiel und das homogene Gleichgewicht störte. Mit einer geringeren Konzentration die Untersuchung durchzuführen ging nicht an, da die Titrationsdifferenzen zu klein geworden wären, um einen Ueberblick über den Fortschritt der Reaktion zu gestatten.

---

3. Anlagerung von Chlorwasserstoff an Anisaldibenzylketon.

Nach Hertzka[1]) wurde aus Dibenzylketon und Anisaldehyd durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Anisaldibenzylketonhydrochlorid dargestellt. Statt aber dann

1) Monatshefte 05, 228.

das Hydrochlorid nach Hertzka's Angaben durch trockene Destillation im Metallbad zu zerlegen, erwies sich folgendes Verfahren für die Darstellung des Ketons als geeigneter. 6 gr Anisaldibenzylketonhydrochlorid wurden zuvor gut getrocknet, dann mit 25 gr Diaethylanilin[1] 3 Stunden am Luftkühler erhitzt. Wird nicht gut getrocknet, so findet beim Eintropfen des kondensierten Wassers in die Lösung sehr starkes Stossen statt. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit grün. Nach dem Erkalten wird angesäuert und mit Aether ausgezogen. Beim Abdestillieren des Aethers hinterbleibt eine braune Kristallmasse, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein weisse Kristalle des ungesättigten Ketons (Sm. 98°) gab.

Ausbeute 4,65 gr.

Zuerst untersuchte ich wieder das Hydrochlorid auf Beständigkeit gegen Wasser. Ich stellte etwa 1 gr mit 100 ccm Wasser zwei Stunden auf die Schüttelmaschine, dann titrierte ich.

Zugesetzt 25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Verbraucht 20,95 ccm Rhodan (F = 0,11905) = 24,94 $\frac{n}{10}$.

Es hatte also keine Zersetzung des Hydrochlorides stattgefunden.

Dann setzte ich zwei Proben zur Untersuchung der Dissoziation bei Zimmertemperatur an.

Die erste stellte ich dar durch Lösen von 1,2155 gr Hydrochlorid in Eisessig, Zusatz von 14,78 ccm H Cl in Eisessig und Auffüllen zu 50 ccm. Die zweite durch Lösen der gleichen Menge in Eisessig und Zusatz von 7,39 ccm H Cl in Eisessig. In 1 ccm der zugesetzten Chlorwasserstoff-Eisessiglösung waren 4,51 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl, sodass in Probe 1 auf 1 Mol. Keton 2 Mol. H Cl, in Probe 2 auf 1 Mol. Keton 1 Mol H Cl kam.

Beide Proben wurden verschlossen, 4 Wochen aufbewahrt, dann je 20 ccm abpipettiert, mit Wasser ausgefällt, vom Keton abfiltriert, das Filtrat auf 250 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil titriert.

1. In 20 ccm waren 32,56 $\frac{n}{10}$ freies H Cl.

Eingefüllt 26,67 $\frac{n}{10}$ H Cl.

Es hatten sich also 5,89 $\frac{n}{10}$ ccm H Cl durch Zersetzung des Hydrochlorides gebildet.

2. In 20 ccm waren 19,38 $\frac{n}{10}$ ccm freies H Cl.

Eingefüllt 13,33 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl.

Es hatten sich also 6,05 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl neu gebildet.

Wie man sieht, ist die Zersetzung gleich weit fortgeschritten, gleichgültig, ob ein oder zwei Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Ketonhydrochlorid kommen.

Um zu sehen, wie weit die Zersetzung des Hydrochlorides bei einem grossen Ueberschuss an Salzsäure gehen würde, bereitete ich eine dritte Probe, ebenfalls an Keton $\frac{2}{3} \cdot \frac{n}{10}$ mit gesättigtem Eisessig. Jedoch schied sich schon nach 2 tägigem Stehen ein grünlich-weisser Niederschlag aus, zum grössten Teil aus Hydrochlorid bestehend.

Die Versuche, an das Keton Chlorwasserstoff anzulagern, gaben bei 2 Mol. H Cl auf 1 Mol. Keton keinen Fortschritt der Reaktion, wenigstens nicht in einer Zeit, dass ein messendes Verfolgen der Reaktion möglich war. Selbst nach 7 Stunden befand sich an dem mit Wasser ausgefällten Niederschlag kein Chlorwasserstoff. Es wurde deshalb wieder mit einem grossen Ueberschuss an Chlorwasserstoff gearbeitet. Das Verfahren war dasselbe wie bei Benzalacetophenon, wo der Gehalt des mit Wasser ausgefällten Niederschlags an H Cl bestimmt wurde.

3,8290 gr Anisaldibenzylketon wurden zu 175 ccm Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, gelöst. Die Lösung war $\frac{2}{3} \cdot \frac{n}{10} \cdot T = 16^0 \cdot F_{Rhodan} = 0{,}11905$.

Zu jeder Probe (20 ccm) wurden 20 ccm $Ag NO_3$ $(F = 0{,}0990) = 19{,}80$ ccm $\frac{n}{10}$ $Ag NO_3$ zugesetzt.

t	Verbrauchtes Rhodan	Angelagertes H Cl in $\frac{n}{10}$ ccm	$K + K^1$
0	$15{,}98 = 19{,}02 \frac{n}{10}$	0,78	
35	$15{,}53 = 18{,}48 \frac{n}{10}$	1,32	0,00142
65	$15{,}20 = 18{,}10 \frac{n}{10}$	1,70	0,00138
125	$14{,}60 = 17{,}37 \frac{n}{10}$	2,43	0,00140
305	$13{,}70 = 16{,}30 \frac{n}{10}$	3,50	0,00112
∞	$11{,}80 = 14{,}04 \frac{n}{10}$	5,76 Mögl. Maximum 13,33	

In 20 ccm der ursprünglichen Mischung waren 345,38 $\frac{n}{10}$ ccm H Cl, sodass auf 1 Mol. Keton 28,02 Mol. H Cl vorhanden waren. Die Konstanten sind etwa 18 mal kleiner als bei Benzalacetophenon.

Gegen Ende der Reaktion färbte sich die anfangs farblose Lösung zuerst gelb, dann grün; das mit Wasser ausgefällte Gemisch, das zuerst in dichten Flocken ausfiel, wurde immer öliger und haftete so fest an der Kolbenwandung, dass es nicht auf das Filter gespritzt werden konnte, sondern nach gründlichem Auswaschen mit Wasser in Alkohol gelöst und in den Porzellanbecher gegossen werden musste. Es scheinen sich also gegen Ende der Reaktion Prozesse abzuspielen, die neben der normalen Addition herlaufen und auch wohl die geringere Reaktionskonstante der letzten Probe bedingt haben. Indessen können diese Nebenreaktionen nicht von den Addenden ausgehen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass es Umsetzungsreaktionen des Hydrochlorides in der gesättigten Eisessigmischung sind,

da ja aus der Lösung des Hydrochlorides in konzentrierter Salzsäure-Eisessiglösung sich oben nach 2 Tagen ein grünlich-weisser Niederschlag ausgeschieden hatte.

Auch mit Benzaldibenzylketon, welches nach Goldschmidt[1]) und Spitzauer direkt aus Dibenzylketon und Benzaldehyd durch Kondensation mit trocknem Chlorwasserstoff erhalten worden war, führte ich einige Versuche aus. Da sich bei dieser Darstellung nicht das Hydrochlorid, sondern sofort das Keton bildet, so war vorauszusehen, dass eine Anlagerung nicht stattfinden würde. In der Tat war nach 3tägigem Stehen einer Probe in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig keine Anlagerung nachzuweisen. Auch bei -18^0 fand keine Addition statt. Benzaldibenzylketon scheint also im Gegensatz zu Anisaldibenzylketon nicht zur Bildung von B-Produkten befähigt zu sein. Es ist dies insofern ganz interessant, weil umgekehrt bei Benzalacetophenon und Anisalacetophenon die Benzalverbindung zur Bildung von B-Produkten befähigt ist, während die Anisalverbindung nach Rolle nur geringe Mengen eines B-Hydrochlorides liefert. Ein neuer Beweis für die von Vorländer vertretene Auffassung, dass ein und dieselbe Aenderung der Konstitution (hier Einführung von OCH_3) die Reaktionsfähigkeit der Verbindung ebensowohl zu hindern als zu begünstigen vermag.

Benzaldesoxybenzoin + HCl.

Das Benzaldesoxybenzoinhydrochlorid gleicht dem Benzalacetophenonhydrochlorid. Ich stellte es dar nach der Vorschrift von Klages und Knoevenagel[2]) und führte es dann mittels Pyridin in das ungesättigte Keton über. 7 gr Benzaldesoxybenzoinhydrochlorid wurden $4\,^1/_2$ Stunden lang mit 28 gr Pyridin (frisch destilliert) erhitzt, dann mit Schwefelsäure das Pyridin gebunden und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung blieben beim Abdunsten 6,10 gr Benzaldesoxybenzoin zurück, die ich aus Petroläther umkristallisierte.

1) Monatshefte 24, 725.
2) Ber. 26, 447.

Das so erhaltene Produkt war halogenfrei, schmolz jedoch bereits bei 69°—70° und bestand wohl aus einem Gemisch der beiden bekannten stereoisomeren Ketone, von denen das eine aus Hydrochlorid und Aetzkali[1]) bei 100°, das andere, Isoketon, aus Benzamaron durch Destillation im Vakuum erhältlich,[2]) bei 88°—89° schmilzt. Dafür sprach auch, dass das Produkt mit konz. Schwefelsäure die Reaktion des Isoketons[3]) gab, also zunächst Purpurfärbung, die nach kurzer Zeit in Violett, dann in ein beständiges Grün übergeht. Da mir nur wenig Produkt zur Verfügung stand, so musste ich auf eine Trennung der beiden Sterloisomeren, wie sie Stobbe und Niedenzu durch langsames Auskristallisieren aus Petrolaether und nachherige mechanische Auslese vorschreiben, verzichten und untersuchte die Anlagerungsreaktion mit dem nochmals aus Petrolaether umkristallisierten Gemisch bei 16° und bei einem Ueberschuss an Chlorwasserstoff. 1,8944 gr Benzaldesoxybenzoin (M = 284,16) füllte ich mit gesättigter Chlorwasserstoff-Eisessigmischung zu 100 ccm auf. Schon beim Einfüllen trat schwache Gelbfärbung der Lösung auf. Abpipettiert je 20 ccm.

Zugesetzt je 25 ccm $AgNO_3$ (F = 0,0990) = 24,75 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ $F_{Rhodan} = 0,11905$.

t	Verbrauchtes Rhodan	Gebundenes H Cl	K + K¹
0	20,00 = 23,81 $\frac{n}{10}$	0,94	
60	19,00 = 22,62 $\frac{n}{10}$	2,13	0,00086
300	16,68 = 19,86 $\frac{n}{10}$	4,89	0,00067
	Zugesetzt 20 ccm $AgNO_3$		
∞	6,80 = 8,21 $\frac{n}{10}$	11,59	

1) Ber. 26, 449.
2) Ann. d. Chemie. Klingemann, 275. 59 (1893).
3) Stobbe und Niedenzu. Ber. 34, 3901.

Nach eintägigem Stehen hatte sich aus der Lösung ein Krystallgemisch ausgeschieden, sodass der weitere Verlauf der Reaktion durch die Anwesenheit dieser Bodenkörper gestört wurde. Durch die hierdurch hervorgerufene Unsicherheit der Endpunktsbestimmung ist ohne Zweifel die Abweichung der Konstanten hervorgerufen. Jedenfalls ist aber ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Anlagerung bei Benzaldesoxybenzoin noch geringer ist als bei Anisaldibenzylketon.

Nachdem bisher die Anlagerung nur bei α—β ungesättigten Ketonen studiert worden war, versuchte ich jetzt, wie diese Reaktionen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen verlaufen würden. Trimethylaethylen erwies sich als unbrauchbar, da das Hydrochlorid desselben in Wasser auf Zusatz von $AgNO_3$ über 10 % seines Chlorwasserstoffgehaltes abspaltet. Dagegen war das Pinenhydrochlorid beständig.

Pinen + H Cl.

Das benutzte Pinen wurde von E. Merck bezogen.

1. 2,7232 gr Pinen wurden zu 200 ccm einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol aufgefüllt. In 10 ccm dieser Lösung waren 13,30 ccm $\frac{n}{10}$ H Cl. An Pinen war die Lösung $\frac{n}{10}$, sodass auf 1 Mol. Pinen etwa 1,33 Mol. H Cl kam. Je 10 ccm abpipettiert. Dann 25 ccm $AgNO_3$ (F = 0,9966) zugesetzt = 24,92 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$. F_{Rhodan} = 0,1337.

t	Verbrauchtes Rhodan	Freies H Cl $\frac{n}{10}$	K
0	—	13,30	—
5	11,58 = 15,84 $\frac{n}{10}$	9,44	0,00381
65	13,70 = 18,32 $\frac{n}{10}$	6,60	0,00083

t	Verbrauchtes Rhodan	Freies H Cl $\frac{n}{10}$	K
125	14,39 = 19,24 $\frac{n}{10}$	5,68	0,00062
245	14,60 = 19,52 $\frac{n}{10}$	5,40	0,00035
305	14,79 = 19,77 $\frac{n}{10}$	5,15	0,00032
1390	15,33 = 20,50 $\frac{n}{10}$	4,42	0,00010

2. 2,7232 gr Pinen zu 200 ccm mit Benzol-Chlorwasserstoffmischung aufgefüllt. In 20 ccm dieser Lösung waren ursprünglich 63,26 $\frac{n}{10}$ ccm H Cl, also auf 1 Mol. Pinen 3,16 Mol. H Cl. Je 20 ccm wurden abpipettiert.

$F_{Ag\,NO_3} = 0{,}9966$ $F_{Rhodan} = 0{,}1337$.

t	Zugesetzt ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	Verbrauchtes Rhodan	Freies H Cl $\frac{n}{10}$	K
0	—	—	63,26	—
5	74,76	11,50 = 15,38 $\frac{n}{10}$	59,38	0,00030
10	59,80	2,47 = 3,29 $\frac{n}{10}$	56,61	0,00029
15	59,80	4,00 = 5,35 $\frac{n}{10}$	54,45	0,00029
25	59,80	4,53 = 6,06 $\frac{n}{10}$	53,74	0,00019
40	74,76	16,40 = 21,93 $\frac{n}{10}$	52,83	0,00014
100	59,80	9,88 = 13,21 $\frac{n}{10}$	46,59	0,00015
400	49,83	11,30 = 15,11 $\frac{n}{10}$	34,72	—
1780	49,83	16,00 = 21,39 $\frac{n}{10}$	28,44	—

Die Berechnung der Konstanten ist nach der Formel $k = \frac{1}{t\,(a-b)} \log \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}$ für vollständige bimolekulare Reaktionen geführt worden. Wie man sieht, nehmen die Konstanten ständig ab. Zugleich ist aus dem zweiten Versuch ersichtlich, dass mehr als 1 Mol. H Cl angelagert wird, da für 1 Mol. das Maximum 20 ccm $\frac{n}{10}$ angelagerte H Cl betragen hätte, also 43,26 ccm $\frac{n}{10}$ freie H Cl. Hätte nun der Grund für die schlechte Uebereinstimmung der Konstanten allein in dem Auftreten dieser zweiten Anlagerungsreaktion gelegen, so hätten die Konstanten gegen Ende hin wachsen müssen, wie dies bei der Verseifung mehrbasischer Säuren der Fall ist.[1]) Da sie statt dessen abnehmen, so ist die Inkonstanz nur dadurch zu erklären, dass die Reaktion nicht vollständig, sondern wie die anderen untersuchten Anlagerungen unvollständig ist. Andererseits ist aber der Gleichgewichtspunkt für die erste Anlagerung nur ein imaginärer und nicht experimentell zu finden, da er durch die Anlagerung des zweiten Moleküls H Cl verwischt wird, kurz, die Bedingungen der angewendeten Formel treffen nur zu Anfang einigermassen auf den Verlauf der Reaktion zu.

α—β Ungesättigte Ketone und salzsaures Anilin.

Schliesslich wurde noch versucht, wie sich die Lösung eines ungesättigten Ketons gegen salzsaures Anilin verhalten würde, wie sich der Chlorwasserstoff zwischen dem Amin und dem Keton verteilen, und ob das Keton dem Amin überhaupt H Cl entreissen würde. Die Versuche wurden in absolutem Alkohol ausgeführt; nach 4tägigem Stehen goss ich die Proben in Wasser und prüfte den Niederschlag auf H Cl.

Benzalacetophenon hatte kein H Cl aufgenommen. Anisalacetophenon gab nach 1 Tag geringe Rotfärbung, sodass sich etwas A-Produkt gebildet hatte, das natürlich auf

1) Neelmeier, Dissertation, Halle 1902.

Zusatz von Wasser zerfiel. Ebenso verhielt sich Dianisalaceton. In den Niederschlägen war in keinem Falle Halogen nachzuweisen.

Versuche, aus B-Hydrochloriden andere B-Verbindungen darzustellen.

Da bisher noch keine wasserbeständigen Verbindungen der α—β ungesättigten Ketone mit Sauerstoffsäuren bekannt sind, so versuchte ich, ob sich nicht derartige B-Additionsprodukte aus den B-Hydrochloriden durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen gewinnen liessen. Auch versuchte ich, durch Umsetzung mit Silberoxyd, das in absolutem Alkohol aufgeschlämmt war, die entsprechenden Basen, beziehungsweise Alkohole herzustellen. Natürlich führte ich die Versuche in erster Linie in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln aus.

1. Benzalacetophenon.

1 gr Silbernitrat und 1,50 gr Benzalacetophenonhydrochlorid wurden jedes für sich in absolutem Alkohol gelöst und zusammen gegossen. Nach kurzer Zeit schied sich bereits Chlorsilber aus. Nach 2tägigem Stehen filtrierte ich vom Chlorsilber ab und liess den Alkohol des Filtrates abdunsten. Es hinterblieben einige Tropfen eines hellgelben, schwerflüssigen Oeles, durchsetzt mit Kristallen von Silbernitrat. Das Oel wurde in Aether aufgenommen, bis zur vollständigen Entfernung des Silbers mit Wasser gewaschen, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und abgedunstet; das zurückbleibende Oel war in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, auch nicht nach dem Impfen mit Benzalacetophenon. Mit Diphenylaminlösung gab es nach einigen Sekunden Blaufärbung, jedoch ergab die Verbrennung, dass fast kein Stickstoff zugegen war.

Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass eine Oxaethylverbindung des Benzalacetophenons vorlag, ähnlich

wie sie aus Anisaldibenzylketon von Hertzka[1]) dargestellt ist.

Um dies zu prüfen, führte ich mit dem Oel nach sorgfältigem Trocknen eine Zeisel'sche Oxaethylbestimmung aus, indem ich das Oel mit Jodwasserstoffsäure reduzierte und das entstandene Jodmethyl in alkoholischer Silbernitratlösung auffing.

Angewandte Substanz 0,2752 gr.
Erhalten 0,1600 gr Ag J.
Bereichnet für $C_6 H_5 CO CH(OC_2 H_5)—CH(H)—C_6 H_5$ 0,2541 gr Ag J.

Es sind also in dem Oel 62,94 % Aethoxylverbindung vorhanden, sodass das Oel wahrscheinlich aus einer Auflösung von unverändertem Keton in der Aethoxylverbindung bestand. Mit konz. $H_2 SO_4$ gab es die schwache Gelbfärbung des freien Ketons, Halogen war nicht vorhanden. Auch spricht für obige Zusammensetzung, dass sich aus dem Oel nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsikator einige Kristallflitter ausschieden, die abfiltriert und auf Ton getrocknet den Sm. des Benzalacetophenons ergaben (57°).

Zur Darstellung einer Base wurden 2 gr Hydrochlorid und 0,95 gr Silberoxyd in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und sich selbst überlassen. Der braune Silberoxydschlamm färbte sich nach einiger Zeit heller und die am Boden liegenden Kristalle von Hydrochlorid gingen nach und nach in Lösung. Nach 6 Tagen filtrierte ich vom Rückstand ab. Derselbe enthielt hauptsächlich Chlorsilber, Silberoxyd und noch etwas Ketonhydrochlorid. Aus dem Filtrat blieb beim Abdunsten ein Oel zurück, welches wieder in Aether gelöst, gewaschen mit $Na_2 SO_4$ getrocknet und aus dem Aether wieder gewonnen wurde. Es zeigte in allem dieselben Eigenschaften, wie das Oel aus Benzalacetophenonhydrochlorid und Silbernitrat, war Halogenfrei, gab mit konz. H_2

1) Monatshefte 05, 228.

SO_4 schwache Gelbfärbung und enthielt grössere Mengen Oxaethyl, die ich jedoch nicht quantitativ bestimmte.

Es hatte sich also durch Einwirkung des Silberoxydes teils das freie Keton, teils die Aethoxylverbindung gebildet. Da nun das freie Benzalacetophenon gegen absoluten Alkohol sich unverändert hält, so kann die Aethoxylverbindung nicht durch Anlagern von Alkohol an das Keton entstanden sein, vielmehr müssen Ag_2O und Alkohol wie Natriumalkoholat auf das Chlor des Hydrochlorides eingewirkt haben. Versuche, bei Ausschluss von Alkohol in Essigester die Base zu isolieren, blieben erfolglos, da die Produkte nicht miteinander reagierten,

2. Anisaldibenzylketonhydrochlorid.

Zur Umsetzung des Anisaldibenzylketonhydrochlorides wurden 1 gr Hydrochlorid und 0,5 gr Silbernitrat in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und einige Tage sich selbst überlassen. Trotz der Schwerlöslichkeit des Hydrochlorides fand ziemlich schnell Umsetzung statt. Es schied sich Chlorsilber ab. Die Lösung, die anfangs neutral war, reagierte infolge der frei gewordenen Salpetersäure schwach sauer. Nach 5 Tagen filtrierte ich ab. Aus dem Filtrat schied sich beim Abdunsten des Alkohols eine Kristallmasse aus, die in Aether aufgenommen, gewaschen und durch Abdunsten wieder gewonnen wurde. Sie schmolz bei 84°—86°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 92,5°. Mit konz. H_2SO_4 gab die Verbindung intensive Rotfärbung, kurz, sie erwies sich als identisch mit der Oxaethylverbindung, die Hertzka[1]) aus Anisaldibenzylketonhydrochlorid und Aethylalkohol dargestellt hatte.

Um vollkommen sicher zu gehen, dass auf diese Weise durch Einwirkung des Hydrochlorids auf Alkohol und Silbernitrat die Hertzka'schen Verbindungen entstehen, suchte ich auch die Oxymethylverbindung darzustellen. Zu diesem Zweck wurde 1 gr Hydrochlorid und 0,5 gr $AgNO_3$ in

1) Monatshefte 05, 228.

Methylalkohol aufgeschlämmt, dann in allen Einzelheiten wie oben die Probe in Aethylalkohol behandelt. Die abgeschiedenen Kristalle schmelzen bei 112°, nach einmaligem Umkristallisieren bei 122°, gaben also dem Sm. der Hertzka'schen Verbindung.

Es war nun auch hier die Frage, ob sich durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat zuerst die entsprechende B-Verbindung gebildet hatte, die dann mit Alkohol zerfällt, oder ob zuerst Keton entsteht und hieran sich sekundär Alkohol anlagert.

Um dies zu entscheiden, löste ich Anisaldibenzylketon in absolutem Alkohol und setzte dazu einige Tropfen alkoholische Salzsäure. Nach 4 Tagen wurde der Alkohol abgedunstet und es blieb reines Keton vom Sm. 98° zurück.

Eine andere Probe Keton löste ich direkt in gesättigter alkoholischer Salzsäure. Sofort färbte sich die Lösung stark gelb. Nach 2 Tagen war die Färbung dunkelrot geworden und es hatte sich ein grünes Pulver ausgeschieden, aus dem nichts weiter zu gewinnen war. Aus dem Filtrat schied sich beim Abdunsten wieder Keton aus.

Es hatte sich also aus dem Keton keine Oxaethylverbindung gebildet, sodass also die Hertzka'schen Verbindungen nur aus den B-Verbindungen entstehen. Um nun die Bildung dieser Hertzka'schen Produkte zu verhindern, wurden 1,5 gr Anisaldibenzylketonhydrochlorid und 1,5 gr Silbernitrat fein gepulvert und in Essigäther aufgeschlämmt. Nach kurzer Zeit hatte der Essigäther, der anfangs nur schwach sauer reagierte, stark saure Reaktion angenommen. Ag Cl schied sich ab und beim Abdunsten hinterblieb ein sehr zähflüssiges Oel, das in Aether gewaschen und getrocknet wurde. Merkwürdigerweise gab dieses Oel mit konz. Schwefelsäure die Purpurfärbung, die auch die Hertzka'schen Verbindungen geben. An der Luft schlägt die Färbung in Blau um, hält sich jedoch im verschlossenen Rohr unverändert. Nebenbei sei bemerkt, dass Anisaldibenzylketon mit konz. $H_2 SO_4$ Orangefärbung giebt, die an der

Luft nach einiger Zeit in Grün übergeht. Das Hydrochlorid verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie das Keton.

Es ist nun überaus merkwürdig, dass das aus Essigäther erhaltene Oel dieselbe Färbung mit konz. H_2SO_4 gibt, wie die Hertzka'sche Oxaethylverbindung. Bei der Prüfung auf Oxaethyl ergab sich, dass das Oel nur ganz geringe Mengen Oxaethyl enthielt. Es ist demnach die Purpurfärbung kaum als spezifische Färbung der Oxaethylverbindung aufzufassen, vielmehr könnte man annehmen, dass diese Färbung einem Isomeren des Ketons zukommt, von dem sich auch die Hertzka'sche Verbindung ableitet und das sich in beträchtlicher Menge aus dem Hydrochlorid und $AgNO_3$ in Essigäther bildet durch Abspaltung von HCl.

Benzaldesoxybenzoinhydrochlorid und $AgNO_3$

1 gr Benzaldesoxybenzoinhydrochlorid und 1 gr $AgNO_3$ wurden in Methylalkohol aufgeschlämmt. Es fand keine Umsetzung statt. Beim Abdunsten der Lösung ergab sich das Hydrochlorid zurück.

Auch die Versuche in Aethylalkohol und Essigäther führten zu keinem bessern Ergebnis. Weder eine Oxaethylverbindung, noch ein B-Produkt konnte isoliert werden.

---

3. α—β Ungesättigte Ketone und Quecksilberchlorid.

1. Mesityloxyd und Phoron.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist die Verbindung von Mesityloxyd und Quecksilberchlorid[1]) gegen Hydroxylhaltige Lösungsmittel beständig, im Gegensatz zu den von Straus dargestellten A-Produkten aus Dibenzalaceton und Quecksilberchlorid. Man hat es deshalb in

1) E. Erdmann Ber. 37, 4571.

dieser Erdmann'schen Mesityloxydverbindung entweder mit einem B-Produkt zu tun, oder aber mit einer Verbindung, in welcher das Quecksilberchlorid am Carbonyl gebunden ist.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, prüfte ich die Mesityloxydverbindung auf ihre Beständigkeit gegen Permanganat. Aceton wurde mehrere Stunden mit Permanganat am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestilliert. In diesem Aceton löste ich eine Probe des Additionsproduktes von Quecksilberchlorid an Mesityloxyd und setzte dazu Permanganat. Es trat sofort Entfärbung ein.

Auch ein quecksilberhaltiges Oxim war nicht darzustellen, wie es bei Bindung des Quecksilberchlorides an der Doppelbindung möglich gewesen wäre. Ich löste 0,19 gr salzsaures Hydroxylamin und 1 gr Quecksilberchlorid-Mesityloxyd in Methylalkohol und liess im Exsiccator abdunsten. Es blieben die Ausgangsprodukte unverändert zurück. Auch ein Semicarbazon konnte ich nicht erhalten. Kurz, der Nachweis, es hier mit einer B-Verbindung zu tun zu haben, gelang nicht.

Die Darstellung eines ähnlichen Produktes aus Mesityloxyd und Quecksilberbromid schlug ebenfalls fehl. Sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol, in der Hitze und in der Kälte schied sich stets unverändertes Quecksilberbromid wieder aus, das sich als frei von Mesityloxyd erwies.

Schliesslich stellte ich noch Versuche mit Phoron an, um hieran ein oder zwei Moleküle Quecksilberchlorid oder Bromis anzulagern. 4 gr Phoron und 16 gr Quecksilberchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst und abgedunstet. Beim Abdunsten färbte sich die Lösung unter Verharzung dunkelbraun und aus den harzigen Produkten war kein Anlagerungsprodukt zu isolieren. Ebenso verliefen die Versuche in Methyl- und Amylalkohol, in Aceton, Aether und Essigester.

2. Benzalacetophenon und $HgCl_2$.

Bessere Resultate ergaben die Versuche mit Benzalacetophenon. Man löst 5 gr Keton und 6,49 gr Quecksilberchlorid heiss in möglichst wenig Alkohol. Beim Erkalten schied sich bereits ein Teil des Anlagerungsproduktes in langen, schwach-gelblichen nadelförmigen Kristallen aus. Nach 24 stündigem Stehen in verschlossenem Gefäss wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Diese erste Kristallisation ist reines Produkt, beträgt aber nur 1,40 gr. Aus der Mutterlauge sind beim Abdunsten noch 5 gr gutes Produkt zu gewinnen, die, von neuem gelöst, beim Abdunsten rein erhalten werden.

Die Bestimmung des Quecksilbers und Halogens führte ich in alkoholischer Lösung aus, da die Verbindung in Wasser unlöslich ist. Das Quecksilber bestimmte ich als Sulfid.

0,4231 gr Substanz ergaben 0,2061 gr Hg S.
0,3911 „ „ „ 0,2319 „ Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15} H_{12} O Hg Cl_2$.
41,99% Hg	41,78% Hg
14,67% Cl	14,79% Cl.

Der Kohlenstoff wurde auf nassem Wege durch Verbrennen mit Chromsäure und Schwefelsäure bestimmt.

0,2798 gr Substanz ergaben 0,3634 gr CO_2.

Gefunden: 37,29% C. Berechnet: 37,56% C.

Die Substanz scheidet sich bei 92,5° scharf in einen festen und flüssigen Bestandteil. Während freies Benzalacetophenon sich mit rauchender wässriger Salzsäure nur sehr schwach gelblich oder überhaupt nicht färbt, entsteht aus dem Quecksilberchlorid-Additionsprodukt mit Salzsäure ein orangegefärbtes Hydrochlorid. Dies spricht dafür, dass das Quecksilberchlorid am Carbonyl angelagert hat. Denn die Färbung der Salzsäure ist, wenn auch nicht immer, so doch meistens eine Folge der doppelten Kohlenstoff-Bindung und sie kann nicht nach vorherige Abspaltung des Quecksilberchlorids aus dem freien Keton entstehen, da sie sich von der des freien Ketons unterscheidet. Sie ist also eine

Färbung des Quecksilberchlorid-Additionsproduktes, das infolgedessen noch eine freie Doppelbindung besitzt.

Schwach gelblich

$$C_6H_5\,CH = CH - CO - C_6H_5 \quad (HgCl_2)$$

Orange

$$C_6H_5\,CH = CH - CO - C_6H_5 \quad (HCl)\quad (HgCl_2)$$

In Alkohol, Aceton und Chloroform ist das Produkt löslich, in Wasser und Benzol unlöslich. Mit kaltem Wasser wird es bereits grösstenteils wieder in seine Bestandteile gespalten, da nach dem Auswaschen mit Wasser die Orangefärbung mit rauchender Salzsäure nur noch schwach auftrat. Mit kochendem Wasser wird es vollständig gespalten. Auch beim Kochen mit Alkohol und schnellem Abkühlen zersetzt es sich grösstenteils. Da nach obigem das Quecksilberchlorid wahrscheinlich an dem Carbonyl angelagert hat, so untersuchte ich, ob das Additionsprodukt im stande ist, trocknen Chlorwasserstoff anzulagern. Zu diesem Zweck wurde über eine Probe trockner Chlorwasserstoff geleitet, dann in ein Wägegläschen mit Wasser gegossen und nach dem Wiegen der Gehalt des Wassers an Chlorwasserstoff mit Natriumbikarbonat und Salzsäure titriert. Weder bei 0° noch bei 18° ergab sich eine wesentliche Menge durch H_2O wieder abspaltbaren Chlorwasserstoffs. Gleichwohl färbte sich die Verbindung orange während des Ueberleitens von HCl, sodass etwas HCl in A-Bindung sich anlagerte.

0.2991 gr in Wasser gegossen, gaben einen Verbrauch von 1,06 $\frac{n}{10}$ $NaHCO_3 = 1{,}27\,\%$ HCl.

Um nun zu untersuchen, ob beim Ueberleiten in B-Bindung angelagert wird oder ob das Quecksilberchlorid die Anlagerung verhindert, leitete ich über eine Probe Substanz bei — 18° zwei Stunden lang HCl Gas und goss dann in Wasser. Nach dem Wiegen filtrierte ich das ausgeschiedene Produkt ab. Beim Auswaschen zeigte sich nun

die merkwürdige Erscheinung, dass nach einigem Auswaschen keine merkliche Quecksilber-Reaktion mehr im Filtrate vorhanden war, dann aber nach etwa halbstündigem Stehen und erneuten Auswaschen sofort wieder eine starke Reaktion eintrat. Da das Benzalacetophenon-Quecksilberchlorid diese Erscheinung nicht zeigt, sondern nach kurzem Auswaschen reines Keton zurückbleibt, so liegt die Vermutung nahe, dass in obigem Niederschlag eine Verbindung des Benzalacetophenonhydrochlorides mit $HgCl_2$ vorliegt, die sich langsam zersetzt, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt.

Um einen Ueberblick über die obwaltenden Verhältnisse zu haben, führte ich eine vollständige Halogenbestimmung durch.

0,5282 gr wurden in Wasser gegossen, abfiltriert und nach 6stündigem Auswaschen im Niederschlag die Salzsäure bestimmt. Ferner wurde die freie Salzsäure des Filtrates, sowie der Gesamtgehalt desselben bestimmt.

1. Filtrat:
   Für freie H Cl 1,21 $\frac{n}{10}$ ccm Na H CO_3 = 0,83 % Cl verbraucht.
   Gesamt: H Cl: 0,3043 gr Ag Cl = 14,24 % Cl.
2. Niederschlag: 0,1435 gr Ag Cl = 6,72 % Cl.
   Also insgesamt: 20,96 % Cl.
   Berechnet: 20,62 % Cl.

Es hatte sich also durch das Ueberleiten von H Cl über Benzalacetophenonquecksilberchlorid das Hydrochlorid gebildet, womit auch der Sm. übereinstimmte. Versuche, ein Additionsprodukt des Hydrochlorides mit Quecksilberchlorid zu isolieren, wie es mit Hydrochlorid gemengt wahrscheinlich oben erhalten wurde, misslangen. Aus Aether und Alkohol kristallisierte das Hydrochlorid unverändert wieder aus. Auch aus Essigäther und Aceton erhielt ich kein Anlagerungsprodukt, jedoch färbte sich beim Eintrocknen des Gemisches in Aceton der Rückstand rötlich, in Essigäther gelb.

Mit Brom in Chloroform behandelt gibt das Benzalacetophenonquecksilberchlorid unter Zurücklassung von $HgCl_2$ des Dibromid des Ketons vom Sm. 155,5°. Auch dieses Dibromid gab mit $HgCl_2$ in Aceton gelöst und zur Trockne abgedunstet eine rötliche Färbung.

Benzalacetophenon und $HgBr_2$.

Zur Darstellung des Quecksilberbromidbenzalacetophenons löste ich 5 gr Keton und 8,66 gr Quecksilberbromid heiss in Alkohol und liess abdunsten.

Ich erhielt 10,2 gr Anlagerungsprodukt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein war.

Die Hg- und Br-Bestimmung führte ich wieder in alkoholischer Lösung, die Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure aus.

0,3692 gr Substanz gaben 0,2411 gr Ag Br.
0,4128 gr „ „ 0,1684 gr Hg S.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}OHgBr_2$:
27,80 % Br	28,15 % Br
35,18 % Hg	35,25 % Hg

0,3036 gr Substanz geben 0,3533 gr CO_2,
Gefunden: 31,74 % C. Berechnet: 31,68 % C.

Die Substanz zerfällt bei 88,5°, was insofern bemerkenswert ist, als die entsprechende Quecksilberchloridverbindung erst bei 92,5° zerfällt, indessen findet dieses Verhalten darin seine Erklärung, dass es sich nicht um einen Schmelzpunkt, sondern um einen Zersetzungspunkt handelt und das Chlorid grössere Neigung zur Addition hat als das Bromid.

In Aceton und Essigäther ist die Substanz leicht löslich, in Wasser unlöslich, mit Benzol und Chloroform wird sie in unlösliches Bromid und lösliches Keton zerlegt.

Im Uebrigen hat die Substanz ähnliche Eigenschaften wie die Chloridverbindung. Mit rauchender Salzsäure färbt sie sich orange, jedoch tritt die Färbung auch nach längerem Auswaschen mit Wasser noch auf, ein Beweis, dass die Substanz durch kaltes Wasser nur sehr allmählich zerlegt wird.

Mit kochendem Wasser zerfällt das Bromid vollständig. Durch Alkohol wird es schwieriger als das Chlorid zersetzt.

Um das Verhalten der Substanz gegen Brom zu prüfen, leitete ich Bromdampf darüber. Die Masse färbt sich gelb, bald rotbraun und wird teilweise flüssig. Nach einstündigem Ueberleiten kristallisierte ich die Masse aus Alkohol um. Sie ergab den Sm. 156° des Benzalacetophenondibromids. Auch eine Probe, die in Chloroform aufgeschlämmt war, behandelte ich mit Brom. Nach Zusatz der berechneten Menge filtrierte ich ab. Auf dem Filter hinterblieb reines $HgBr_2$. Aus der Chloroformlösung schied sich beim Abdunsten das Dibromid aus. Ein Dibromidquecksilberbromid darzustellen gelang nicht.

Im folgenden sind noch eine Anzahl anderer ungesättigter Ketone auf ihre Fähigkeit untersucht worden, mit Quecksilberchlorid oder -bromid relativ beständige Anlagerungsprodukte zu liefern. Dabei arbeitete ich mit Lösungen in Alkohol oder in Essigäther.

Keton	$HgCl_2$	$HgBr_2$	Färbung beim Eintrocknen
Dibenzalaceton	—	—	rot
Dianisalaceton	gelbes Produkt	—	rot
Dibenzaladipinketon	—	—	rötlich
Dipiperonalaceton	—	—	—
Benzalmenthon	—	—	—
p-Oxybenzalacetophenon	—	—	—
Anisalacetophenon	schwachgelb. Produkt	schwachgelb. Produkt	—
p-Dioxydibenzalaceton	—	—	rot
Dicinnamyladipinketon	—	—	—
Dicinnamylaceton	—	—	—
Difurfuraladipinketon	—	—	—
Salicylalacetophenon	—	—	—
Piperonalbenzalacetophenon	—	—	—
Anisalpinakolin	—	—	gelb
Cinnamylidenacetophenon	—	—	—
Benzalacetophenon	schwachgelb. Produkt	schwachgelb. Produkt	—

Es hatten also nur Anisalacetophenon und Dianisalaceton wohl charakterisierte Produkte ergeben, während eine Färbung beim Eintrocknen, die auf Bildung unbeständiger A-Verbindungen hindeutet, auch bei einigen andern Ketonen auftrat.

Anisalacetophenon + $HgCl_2$.

2 gr Anisalacetophenon und 2,27 gr Quecksilberchlorid löste ich in Essigäther und liess die Lösung zur Kristallisation abdunsten. Es schieden sich bald am Rande der Kristallisationsschale schöne, schwachgelbliche Nadeln von Anisalacetophenonquecksilberchlorid aus, die abgesaugt, mit etwas Essigäther gewaschen und getrocknet wurden. Den Rest, der sich in dicken Massen am Boden ausschied, löste ich wieder und liess ebenso abdunsten. Auf diese Weise erhielt ich fast quantitative Ausbeute an reinem Produkt.

0,4021 gr Substanz gaben 0,1830 gr Hg S.
0,3548 „ „ „ 0,2026 „ Hg Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$, $HgCl_2$:
39,22 % Hg.	38,99 % Hg.
14,12 % Cl.	13,81 % Cl.

0,3150 gr Substanz gaben 0,4310 gr CO_2.
Gefunden: 37,24 % C. Berechnet: 37,41 % C.

Das Additionsprodukt zerfällt bei 114°. Mit konz. Salzsäure sowie mit konz. Schwefelsäure giebt es die Rotfärbungen des Ketons, jedoch infolge des vorhandenen Quecksilberchlorides nicht so intensiv.

Anisalacetophenon + $HgBr_2$.

4 gr Anisalacetophenon und 6,05 gr Quecksilberbromid löste ich in kochendem Essigäther. Beim Abkühlen schied sich nach einiger Zeit das Anlagerungsprodukt in schwach

gelblichen Nadeln aus. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug 1,23 gr. Aus der Mutterlauge sind durch Abdunsten noch 6,27 gr gutes Produkt erhältlich.

0,5493 gr Substanz gaben 0,2139 gr Hg S.
0,3712 „ „ „ 0,2330 „ Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} O_2 H_{14} Hg Br_2$:
33,56% Hg.	33,24% Hg.
26,71% Br.	26,55% Br.

0,2934 gr Substanz gaben 0,3414 gr CO_2.
Gefunden: 31,74% C. Berechnet: 31,87% C.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 115,5°, also hier etwas höher als bei der der Chloridverbindung.

Dianisalaceton + $Hg Cl_2$.

4 gr Dianisalaceton und 2 gr Quecksilberchlorid wurden in Essigäther gelöst. Beim Abdunsten scheidet sich ein intensiv gelbgefärbtes Produkt in schönen Nadeln aus, während die bisher beschriebenen Additionsprodukte alle schwach gelblich waren. Es zeigt sich also auch hier die Fähigkeit des Dianisalacetons, starke gefärbte Anlagerungsprodukte zu liefern.

0,3721 gr Substanz gaben 0,1530 gr Hg S.
0,4236 „ „ „ 0,2101 „ Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19} H_{18} O_3 Hg Cl_2$:
35,49% Hg.	35,42% Hg.
12,27% Cl.	12,54% Cl.

0,3603 gr Substanz gaben 0,5283 gr CO_2.
Gefunden: 39,97% C. Berechnet: 40,33% C.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 159°. Versuche, die mit einem Ueberschuss an Quecksilbersalz ausgeführt wurden, führten immer wieder zu diesem Produkt aus 1 Mol. Keton und 1 Mol. Quecksilberchlorid. 2 Mol. Quecksilberchlorid wurden nicht angelagert.

Auch Versuche, Quecksilbercyanid an $\alpha-\beta$ ungesättigte Ketone anzulagern, führte ich aus. Jedoch hatten dieselben weder bei Benzalacetophenon, Anisalacetophenon, Dianisalaceton noch bei andern Erfolg. Stets kristallisierte ein Gemisch aus, in welchem die Komponenten unverändert nebeneinander lagen.

Lebenslauf.

Am 19. Oktober 1883 bin ich, Egon Eichwald, als Sohn des Kaufmanns Julius Eichwald und seiner Ehefrau Klara, geb. Meyer, zu Ruhrort am Rhein geboren.

Ich besuchte zuerst die Elementarschule zu Ruhrort, dann das dortige Realgymnasium, von Quarta ab das Friedrich Wilhelms-Gymnasium zu Cöln. Ostern 1902 verliess ich dieses mit dem Zeugnis der Reife, um Chemie zu studieren. Zuerst besuchte ich die technische Hochschule zu Charlottenburg, dann die Universitäten Bonn, München und Halle. Am 15. Februar 1904 bestand ich in München das Verbandsexamen und am 28. Juni 1906 in Halle das Rigorosum.

Während meines Studiums nahm ich an den Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil:

in Berlin:

Erdmann, Grunmach, Hirschwald, Hörmann, Miethe, Müller, Paalzow;

in Bonn:

Anschütz, Laar, Loeb, Rimbach, Wentscher;

in München:

Anding, v. Bayer, Cornelius, Dieckmann, Hilger, Hofmann, Piloty, Willstaetter;

in Halle:

Dorn, Volhard, Vorländer.

Ihnen allen meinen herzlichsten Dank.